(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 686 083**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **92 00261**

(51) Int Cl[5] : C 07 C 19/08, 17/24

# (12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt** : 13.01.92.

(30) **Priorité** :

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** 16.07.93 Bulletin 93/28.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche :** *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *ELF ATOCHEM (S.A.)* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** Bertocchio René, Lacote Georges et Verge Christophe.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire :** Leboulenger Jean.

## (54) Synthèse d'iodures de perfluoroalkyle.

(57) L'invention concerne un procédé continu de préparation des iodures de perfluoroalkyle contenant de 4 à 12 atomes de carbone par télomérisation thermique du tétrafluoroéthylène par l'iodure de pentafluoroéthyle ou d'heptafluoroisopropyle dans un réacteur tubulaire.

Selon l'invention, 30 à 75 % du tétrafluoroéthylène est alimenté en tête du réacteur; le complément est introduit en un point du réacteur situé entre les 2/5 et les 3/4 du tube.

On réduit ainsi la proportion de télomères lourds indésirables.

FR 2 686 083 - A1

# SYNTHESE D'IODURES DE PERFLUOROALKYLE

La présente invention concerne le domaine des hydrocarbures aliphatiques perhalogénés et a plus particulièrement pour objet la préparation des iodures de perfluoroalkyle RfI dont le radical perfluoroalkyle Rf, linéaire ou ramifié, contient de 4 à 12 atomes de carbone.

Les iodures de perfluroalkyle correspondant à la formule brute $C_nF_{2n+1}I$ où n désigne le nombre d'atomes de carbone (ou degré de condensation en carbone) sont utilisés comme intermédiaires de synthèse pour de nombreuses applications concernant d'une manière générale le domaine des substances tensio-actives fluorées et plus particulièrement les bases pour formulations extinctrices, les apprêts hydrophobes et oléophobes pour le traitement des textiles ou du papier, et plus récemment pour des applications à caractère médical (agents de contraste ou transporteurs d'oxygène).

Les iodures de perfluoroalkyle sont obtenus par télomérisation du tétrafluoroéthylène (taxogène) par l'iodure de pentafluoroéthyle $C_2F_5I$ (télogène), lui-même préparé par action de l'iode et du pentafluorure d'iode sur le tétrafluoroéthylène en présence d'un catalyseur. Ces deux réactions peuvent être couplées comme décrit dans le brevet FR 1 385 682, mais dans la plupart des cas on prépare d'abord $C_2F_5I$ et on l'utilise ensuite dans la télomérisation qui conduit aux iodures de perfluoroalkyle linéaires. Pour accéder aux iodures de perfluoroalkyle ramifiés, on utilise comme télogène un iodure de perfluoroalkyle secondaire tel que l'iodure d'heptafluoroisopropyle $CF_3CFICF_3$.

La réaction de télomérisation peut être réalisée selon au moins trois méthodes dont la différence essentielle réside dans le mode d'activation qui peut être :

- soit radicalaire à l'aide de divers amorceurs peroxydiques comme dans les procédés faisant l'objet des brevets FR 2 035 913, FR 2 325 665 et US 3 226 449,

- soit catalytique par l'intervention d'un système rédox comme dans les procédés selon les brevets FR 2 028 781 et FR 2 098 335,

- soit enfin thermique comme dans les procédés faisant l'objet des brevets FR 1 415 498 et US 3 404 189.

Dans tous ces procédés on obtient une distribution plus ou moins large des différentes longueurs de chaîne et, même dans les procédés à initiation catalytique réputés être plus sélectifs, il est difficile de parvenir à des distributions relativement étroites pour des télomères de rang i allant de 2 à 5, i désignant le nombre de molécules de tétrafluoroéthylène télomérisées par le télogène.

Quand ces iodures de perfluoroalkyle sont utilisés comme intermédiaires de synthèse, les télomères les plus lourds (ceux de rang $i > 5$) sont moins solubles dans les milieux réactionnels classiques et présentent des cinétiques de réaction nettement plus lentes que les télomères les plus légers ($1 \leq i \leq 5$). Il en résulte une accumulation défavorable d'intermédiaires non transformés tout au long de la chaîne de réactions conduisant au produit final, avec une incidence directe sur la qualité de ce dernier notamment dans les applications faisant appel à ses propriétés physico-chimiques comme par exemple la tensio-activité.

Le brevet GB 1 314 668 décrit un procédé de séparation des télomères ayant un degré de condensation en carbone inférieur à 14 par extraction à l'aide d'un solvant. Cette méthode entraîne une perte de produits et n'est donc pas satisfaisante sur le plan économique.

Un procédé pour réduire le taux de télomères lourds (>C12) consiste à augmenter le rapport télogène/taxogène (voir les brevets FR 2 028 781 et FR 2 035 913), mais cela implique un faible taux de conversion du télogène avec des taux de recyclage importants et conduit à une distribution orientée sélectivement vers le télomère de rang 1. Ainsi, selon le brevet FR 2 035 913, la télomérisation de $C_2F_4$ par $C_2F_5I$ dans un rapport $C_2F_5I/C_2F_4$ égal à 2,9 conduit à la distribution suivante :

| RANG | TELOMERE | % |
|---|---|---|
| 1 | $C_4F_9I$ | 42,2 |
| 2 | $C_6F_{13}I$ | 23,8 |

| | | |
|---|---|---|
| 3 | $C_8F_{17}I$ | 14,6 |
| 4 | $C_{10}F_{21}I$ | 8,64 |
| 5 | $C_{12}F_{25}I$ | 6,25 |
| $\geq 6$ | $\geq C_{14}$ | 4,52 |

On peut également agir sur la durée de réaction et le taux de conversion du taxogène. D'une manière générale, les faibles taux de conversion améliorent la sélectivité en télomère de rang 1. En pratique, la multiplicité des étapes qui seraient nécessaires pour parvenir au télomère de rang i de manière sélective conduit à une technologie complexe et à un résultat équivalent en ce qui concerne le taux de produits lourds. Dans les procédés opérant en continu, l'optimisation sur un télomère de rang i est réalisée en recyclant totalement ou partiellement les télomères de rang i-k avec $1 \leq k \leq i-1$.

Or, de nombreuses applications font appel à des télomères appartenant à la coupe $C_6$-$C_{12}$ et plus particulièrement $C_8$-$C_{10}$. Les procédés ci-dessus ne permettent pas d'optimiser la production de télomères RfI sur cette coupe sans accroître inévitablement la concentration en produits lourds.

L'objectif de la présente invention est donc de diminuer la proportion de télomères non valorisables (télomères en $C_{14}$ et au delà).

Il est par ailleurs bien connu que la télomérisation des iodures de perfluoroalkyle est une télomérisation bien particulière dans le sens où chacun des télomères formés peut à son tour agir comme télogène et contribuer ainsi à l'allongement des chaînes, fonction qui en télomérisation classique est à peu près exclusivement assurée par les réactions de propagation.

En réalisant des télomérisations du tétrafluoroéthylène à partir d'iodures de perfluoroalkyle à différents degrés de condensation en carbone, il a été constaté avec surprise que l'iodure $C_2F_5I$ conduit à des distributions beaucoup plus étalées que celles obtenues avec ses homologues supérieurs tels que $C_4F_9I$, $C_6F_{13}I$, etc... Ainsi, la télomérisation du tétrafluoroéthylène effectuée en prenant successivement $C_2F_5I$, $C_4F_9I$ et $C_6F_{13}I$ comme télogène conduit, pour un rapport mo-

laire télogène/$C_2F_4$ de 2,5 et toutes choses égales par ailleurs, aux distributions suivantes :

| Télogène de départ | Télomères formés (% molaire) de rang : 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_2F_5I$ | 67,5 | 21,9 | 7,1 | 2,3 | 0,8 |
| $C_4F_9I$ | 75,3 | 18,8 | 4,5 | 1,1 | 0,3 |
| $C_6F_{13}I$ | 77,4 | 17,8 | 3,8 | 1,0 | <0,1 |

Partant de cette observation, il a maintenant été trouvé que, dans la préparation continue des iodures de perfluoroalkyle par télomérisation thermique du tétrafluoroéthylène par l'iodure de pentafluoroéthyle ou d'heptafluoroisopropyle, il est possible de réduire la proportion de télomères lourds indésirables par une alimentation étagée du tétrafluoroéthylène, c'est-à-dire en introduisant en tête du réacteur une fraction seulement du tétrafluoroéthylène, le complément étant introduit en un point du réacteur où la concentration du mélange réactionnel en homologues supérieurs est devenue suffisante pour accélérer les réactions de transfert.

Le procédé selon l'invention, mis en oeuvre dans un réacteur tubulaire, est donc caractérisé en ce qu'il comprend une double alimentation en tétrafluoroéthylène, la première en tête du réacteur et la seconde en au moins un point du réacteur situé entre les 2/5 et les 3/4 de la longueur du tube, de préférence situé environ aux 2/3 du tube.

Bien qu'on préfère effectuer la seconde alimentation de $C_2F_4$ en un seul point situé entre les 2/5 et les 3/4 du tube, on ne sortirait pas du cadre de la présente invention en effectuant cette seconde allimentation de $C_2F_4$ en plusieurs points situés dans ladite zone du tube.

La proportion de tétrafluoroéthylène alimentée en tête du réacteur peut aller de 30 à 75 % (de préférence 40 à 60 %) par rapport à la quantité totale de tétrafluoroéthylène mis en oeuvre.

Le rapport molaire global :

$$\frac{\text{télogène}}{C_2F_4 \text{ total}}$$

peut aller de 1 à 3 et est de préférence compris entre 1,1 et 2.

La réaction de télomérisation peut être conduite dans un domaine de température allant de 300 à 360°C, mais elle est avantageusement effectuée à une température comprise entre environ 325 et 355°C.

Industriellement, on préfère travailler à la pression atmosphérique mais on ne sortirait pas du cadre de la présente invention en travaillant à une pression supérieure à la pression atmosphérique, pourvu que le système réactionnel reste à l'état gazeux.

Un temps de contact compris entre 10 et 70 secondes convient généralement bien, mais industriellement on préfère des temps de contact allant de 30 à 60 secondes.

Dans un procédé continu, les taux de conversion du télogène sont rarement quantitatifs et cela implique un recyclage plus ou moins important du télogène non transformé ou d'un mélange de celui-ci avec des télomères de rang moyen inférieur à celui des télomères désirés. Le procédé selon l'invention s'applique également à ce cas.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

**EXEMPLE 1**

On utilise un réacteur tubulaire vide en acier inoxydable de 20 m de long et 4 mm de diamètre intérieur. Il est maintenu par un dispositif approprié à une température de 344 ± 5°C et il comporte à mi-longueur un piquage isolable par l'intermédiaire d'une vanne.

1a : Ce réacteur est alimenté en tête par un courant gazeux de $C_2F_5I$ (0,349 mole/h) et de $C_2F_4$ (0,277 mole/h). Les produits de la réaction sont recueillis en sortie de réacteur sous forme liquide ou gazeuse par piégeage. Leur analyse

montre que 2,3 % des télomères formés (% molaires) présentent une condensation en carbone supérieure à 12.

**1b** : On utilise le même réacteur, mais on introduit en tête la totalité du $C_2F_5I$ et seulement 75 % (0,208 mole/h) du $C_2F_4$. Le complément de $C_2F_4$ (0,069 mole/h) est introduit par le piquage latéral à mi-longueur du tube. Dans ces conditions, la proportion de télomères à condensation en carbone supérieure à 12 tombe à 1,7 %.

**1c** : On répète l'essai 1b en introduisant seulement 50 % du $C_2F_4$ en tête du réacteur avec la totalité du $C_2F_5I$, le reste du $C_2F_4$ entrant par le piquage latéral. Le produit recueilli en sortie du réacteur ne renferme plus que 0,9 % de télomères supérieurs au $C_{12}F_{25}I$.

Le tableau suivant précise les conditions opératoires et les résultats de ces trois essais.

| ESSAI | 1a comparatif | 1b | 1c |
|---|---|---|---|
| % de $C_2F_4$ introduit en tête du réacteur | 100 | 75 | 50 |
| Rapport molaire global $C_2F_5I/C_2F_4$ | 1,26 | 1,22 | 1,26 |
| Temps de contact (secondes) | 59 | 60,5 | 60,9 |
| Température (°C) | 344 | 344 | 344 |
| Taux de conversion de $C_2F_4$ (%) | 73,3 | 69,7 | 62,8 |
| Répartition des télomères (% molaires) | | | |
| $C_4$ | 53,2 | 54,4 | 56,8 |
| $C_6$ | 24,7 | 24,6 | 24,8 |
| $C_8$ | 11,6 | 11,1 | 10,5 |
| $C_{10}$ | 5,3 | 6,0 | 5,2 |
| $C_{12}$ | 2,7 | 2,1 | 1,6 |
| $> C_{12}$ | 2,3 | 1,7 | 0,9 |

**EXEMPLE 2**

On répète les trois essais de l'exemple 1, mais en plaçant le piquage latéral aux 2/3 de la longueur du tube (soit à 13,33 m de l'entrée).

En introduisant la moitié du $C_2F_4$ par ce piquage (essai 2c), la teneur en télomères lourds est réduite à 0,7 %.

Le tableau suivant précise les conditions opératoires et les résultats de ces trois essais.

| ESSAI | 2a comparatif | 2b | 2c |
|---|---|---|---|
| % de $C_2F_4$ introduit en tête du réacteur | 100 | 75 | 50 |
| Rapport molaire global $C_2F_5I/C_2F_4$ | 1,22 | 1,21 | 1,25 |
| Temps de contact (secondes) | 60,6 | 60,3 | 59,5 |
| Température (°C) | 344 | 344 | 344 |
| Taux de conversion de $C_2F_4$ (%) | 74,25 | 66,3 | 54,2 |
| Répartition des télomères (% molaires) | | | |
| $C_4$ | 52,9 | 56,0 | 60,6 |
| $C_6$ | 24,0 | 24,5 | 23,9 |
| $C_8$ | 11,2 | 10,6 | 9,2 |
| $C_{10}$ | 7,6 | 5,5 | 4,4 |
| $C_{12}$ | 2,4 | 1,9 | 1,2 |
| $> C_{12}$ | 1,9 | 1,6 | 0,7 |

**EXEMPLE 3**

Le réacteur utilisé à l'exemple 2 (piquage latéral aux 2/3) est alimenté par un mélange renfermant 75,8 % de $C_2F_5I$ et 24,2 % de $C_4F_9I$ (% molaires).

3a : On opère à 344°C et introduit en tête du réacteur la totalité du tétrafluoroéthylène, le rapport molaire global

télogènes/$C_2F_4$ étant sensiblement le même que dans les exemples précédents.

Dans ces conditions, le taux de télomères lourds atteint 1,82 % pour un taux de conversion du $C_2F_4$ égal à 76,6 %.

**3b** : On opère également à 344°C, mais on introduit 50 % du $C_2F_4$ en tête du tube et le reste aux 2/3 de la longueur.

La proportion de télomères lourds ne dépasse pas 0,53 % avec un taux de conversion du $C_2F_4$ de 58,5 %.

**3c** : On répète l'essai 3b, mais en opérant à 355°C. Le taux de conversion du $C_2F_4$ remonte à 73,9 % pour un taux de télomères lourds égal à 0,76 %.

Le tableau suivant précise les conditions opératoires et les résultats de ces trois essais.

| ESSAI | 3a comparatif | 3b | 3c |
|---|---|---|---|
| % de $C_2F_4$ introduit en tête du réacteur | 100 | 50 | 50 |
| Rapport molaire global $(C_2F_5I + C_4F_9I)/C_2F_4$ | 1,27 | 1,31 | 1,22 |
| Temps de contact (secondes) | 59,5 | 59,9 | 60,2 |
| Température (°C) | 344 | 344 | 355 |
| Taux de conversion de $C_2F_4$ (%) | 76,6 | 58,5 | 73,9 |
| Répartition des télomères (% molaires) | | | |
| $C_4$ | 53,4 | 58,3 | 54,4 |
| $C_6$ | 25,0 | 25,9 | 27,2 |
| $C_8$ | 11,5 | 10,1 | 11,7 |
| $C_{10}$ | 6,0 | 4,05 | 4,46 |
| $C_{12}$ | 2,25 | 1,14 | 1,46 |
| $> C_{12}$ | 1,82 | 0,53 | 0,76 |

La comparaison des essais 3a et 3c montre qu'à taux de conversion sensiblement égal, l'introduction étagée du $C_2F_4$ permet de réduire avantageusement la proportion des télomères lourds difficilement valorisables.

## REVENDICATIONS

1. Procédé continu de préparation d'iodures de perfluoroalkyle contenant de 4 à 12 atomes de carbone par téloménisation thermique du tétrafluoroéthylène par l'iodure de pentafluoroéthyle ou d'heptafluoroisopropyle dans un réacteur tubulaire, caractérisé en ce qu'il comprend une double alimentation en tétrafluoroéthylène, la première en tête du réacteur et la seconde en au moins un point du réacteur situé entre les 2/5 et les 3/4 de la longueur du tube, la proportion de tétrafluoroéthylène alimentée en tête représentant 30 à 75 % de la quantité totale de tétrafluoroéthylène mise en oeuvre.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la seconde alimentation en tétrafluoroéthylène est effectuée en un point du réacteur situé environ aux 2/3 de la longueur du tube.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la proportion de tétrafluoroéthylène alimentée en tête représente 40 à 60 % de la quantité totale de tétrafluoroéthylène mise en oeuvre.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le rapport molaire global : télogène/$C_2F_4$ total est compris entre 1 et 3, de préférence entre 1,1 et 2.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel la téloménisation est effectuée à une température allant de 300 à 360°C, de préférence entre environ 325 et 355°C.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel on opère à la pression atmosphérique.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le temps de contact est compris entre 10 et 70 secondes, de préférence entre 30 et 60 secondes.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel on recycle à l'entrée du réacteur l'iodure de pentafluoroéthyle ou d'heptafluoroisopropyle non transformé ou un mélange de celui-ci avec des télomères de rang moyen inférieur à celui des télomères désirés.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

2686083

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

# RAPPORT DE RECHERCHE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national
FR 9200261
FA 465874

## DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | Revendications concernées de la demande examinée |
|---|---|---|
| D,A | FR-A-1 415 498 (WALTER BLÖCHL)<br>* le document en entier *<br>--- | 1-8 |
| D,A | US-A-3 404 189 (WALTER BLOCHL)<br>* le document en entier *<br>----- | 1-8 |

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)

C07C

Date d'achèvement de la recherche
07 OCTOBRE 1992

Examinateur
ZERVAS B.

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant



EPO FORM 1503 03.82 (P0413)